

有機薄膜のエピタキシャル成長指針

多田 博一*・小間 篤

東京大学大学院理学系研究科 113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1993年7月14日受理)

Guiding Principles for Epitaxial Growth of Organic Thin Films

Hirokazu TADA* and Atsushi KOMA

Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received July 14, 1993)

分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて、アルカリハライド (AH) や遷移金属ダイカルコゲナイド (TX₂) の清浄表面に、さまざまな有機物の超薄膜を作製し、反射高速電子回折 (RHEED) を用いて、成膜第1層目の分子配列を調べた。基板の格子定数を系統的に変化させて薄膜成長を行った結果、以下のような特徴を見出した。(1)多くの有機物は、TX₂ 劈開面に代表されるファンデルワールス表面で秩序構造をもって配列する。(2)不対電子をもつ窒素原子を有するなど、分子内に電荷分布をもつものは、AH 上で静電的相互作用を介して配列させうる。(3)平面型分子は分子面を基板に平行にして配向する。(4)有機分子はできるだけ隙間を少なくするようにパッキングして配列する。(5)その際、分子の組む格子と基板の原子配列との間に、整合関係がある場合、エピタキシャル成長が促進される。(6)ファンデルワールス表面では整合性が満たされない場合でもエピタキシャル成長が起こる。その場合、分子の組む格子の軸は、基板の主軸と一致することが多い。

これらの特徴は、無機基板上に作製した有機薄膜の分子配列・分子配向を予測するとともに、さまざまな有機物のエピタキシャル成長を可能にする指針になると考えられる。

1. はじめに

ここ数年、「ナノ・テクノロジー」あるいは「ナノ・ストラクチャー」ということばを目にする。現在のいわゆる「マイクロ」素子の性能に飽き足らず、より高密度化、高速化を図るため、原子レベルで構造制御された素子を構築しようとする試みである。

そのような中で、有機分子を構成要素とする「分子素子」の実現が提唱され始めた。無機材料の微細化・集積化には、自ずと限界があるためである。有機物は、官能基の違いひとつで異なる特性を示す。しかも、個々の分

子がそれぞれの特性を有するため、高密度化が期待される。また、特性を決めているのは緩く束縛されている π 電子であるため、外部電場に対する高速の応答が可能である。このような特徴を活かして、ソリトンやトンネル電子、エキシトン、プロトンなどを情報の担い手とする素子が考案された¹⁾。こうした「分子素子」の概念は非常に魅力的なものであったが、現在までのところ実現には至っておらず、「紙上でのみ動作する素子」という批判は免れない。解決しなければならない技術的な問題があまりにも多いのに加え、「結晶の分子配列を支配する要因は何であるか」という基本的な知見が著しく不足している。

一方で、こうした研究の途上、集合体としての有機物のもつ特性に改めて注意が向けられ、非線形光学効果や光電変換機能など、「次世代の機能材料」としての有機物の有用性が示された。これらの機能は、分子集合体の

* 1993年10月より通信総合研究所関西先端研究センター
651-24 神戸市西区岩岡町岩岡 588-2

* Communication Research Laboratory, Kansai Advanced Research Center, 588-2 Iwaoka, Nishi-ku, Kobe 651-24

構造と結晶性に大きく依存する。機能の発現機構を考察するうえでも、有機分子を分子レベルで制御して規則正しく配列し、その構造と物性の関係を明らかにすることの重要性が認識されつつある。特に「ナノ」サイズでの構造制御と物性発現のための薄膜化技術と無機物質をも組合せた複合化技術の確立が大きな課題である。

こうした薄膜を作製する手法は、液相から成膜する湿式法と気相から成膜する乾式法に大別される。前者の代表がラングミュアプロジェクト (LB) 法であり、後者には、真空蒸着法、分子線エピタキシー (MBE) 法などがある。MBE 法は、無機半導体作製技術として、超高真空技術の進歩と共に急速に発展した手法である。この方法を有機物に適用することにより、基板の原子配列の影響を強く受けた構造をもち、結晶性の良い薄膜が作製できる点で期待が寄せられている。

2. 有機エピタキシャル薄膜の研究の歴史

「エピタキシャル成長」ということばは、1928 年に Royer²⁾ によって用いられたのが最初である。その後 1956 年に、Pashley によって総説が書かれた³⁾のをきっかけに、このことばが広く使われるようになった。

有機分子に関しては、1962 年に Nature に掲載された Suito らによる論文⁴⁾で、初めて「エピタキシャル成長」という語が用いられたようである。彼らは、雲母上に真空蒸着したフタロシアニンやインダントロン（染料の一種）などの薄膜を、透過電子線回折 (TED) や透過電子顕微鏡 (TEM) によって観察し、下地との方位関係を定めている⁴⁻⁶⁾。その後この手法は、植田、芦田、小林、八瀬らのグループに受け継がれ、現在に至るまで数多くの報告がなされている⁷⁻²³⁾。また岡田と八瀬らは、鎖状炭化水素についてその結晶成長過程を独自の手法で追跡している²⁴⁻²⁸⁾。外国では Somorjai らが、低速電子線回折 (LEED) を用いて、金属の清浄表面上に蒸着したさまざまな有機単分子膜の構造解析を行っている²⁹⁾。これらの先駆的な仕事により、有機蒸着膜の構造は、下地基板の格子定数や対称性、表面の汚れ、基板温度、成膜速度などの影響を非常に強く受けることが示された。

1980 年代に入り、前述のように機能性材料としての有機物に注目が集められると、技術的には先行していた無機半導体の研究手法を積極的に取り入れることになった。すなわち試料の純度や薄膜作製時の不純物の混入に細心の注意が払われるようになり、超高真空中で成膜する MBE 法を適用し、基板温度や成膜速度と薄膜の構造や結晶性との関連が、あらゆる評価手段を用いて検討されるようになった。このような目的意識をもつ「有機超薄膜」の研究が、本研究³⁰⁻³⁷⁾のほか、理化学研究所の

原らのグループ³⁸⁾、分子科学研究所の丸山らのグループ³⁹⁻⁴²⁾によって開始されており、また、外国でもいくつかのグループから、報告が出始めている⁴³⁻⁴⁶⁾。

3. 本研究の目的と特徴

本研究では、有機エピタキシャル膜の成長の要因を検討し、指針を与えることを目的とした。そのため、天然に存在しない物質を含め、種々の基板を MBE 法により作製し、基板の格子定数や対称性の影響を系統的に調べることを試みた。また、エピタキシャル成長の初期段階を追跡するため、構造解析には成膜中の構造変化を、第 1 層目から直接観察できる反射高速電子回折 (RHEED) を用いた。

さらに作製した超薄膜を大気に曝すことなく各種分析装置に移送し、角度分解紫外光電子分光 (ARUPS) や可視吸収スペクトルなどの分光測定、走査トンネル電子顕微鏡 (STM) による分子像観察を超高真空中で行った。

4. 実験

図 1 に装置の概略を示した。基板導入室、成長室、分析室および光学測定室の四つの真空チャンバーからなり、それぞれはゲートバルブを介して結ばれている。到達真空度は、それぞれ 5×10^{-6} Pa, 2×10^{-7} Pa, 5×10^{-8} Pa, 2×10^{-7} Pa である。

基板導入室は、他の真空装置との間で、基板および薄

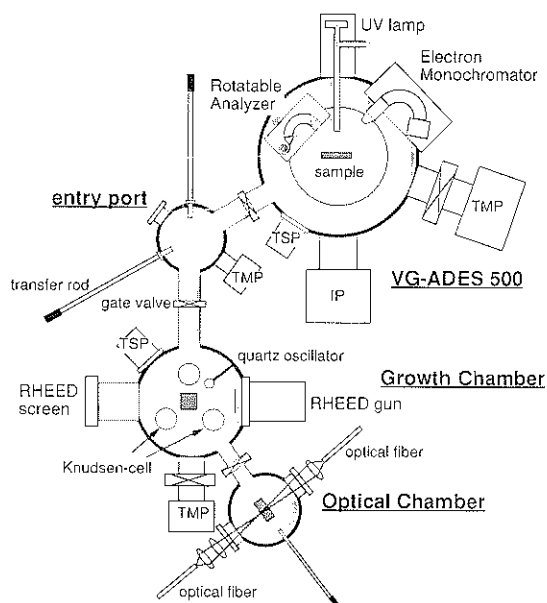


図 1 実験装置の概要

TMP: ターボ分子ポンプ, IP: イオンポンプ,
TSP: チタンサブレーションポンプ

膜試料の受渡しをするための中継点としての役目を果たすと共に、試料の予備加熱や、金の蒸着などの処理を行う。

分析室として、Vacuum Generators 社製の角度分解電子分光装置 (ADES 500) が連結されている。低速電子線回折装置および He 放電紫外光源が装置されており、基板および薄膜の角度分解紫外光電子分光 (ARUPS) 測定を行う。

成長室には、試料の蒸発源として、最高 3 基の Knudsen セルが取り付けられ、シャッター制御により、交互積層膜の作製も可能である。薄膜の成長速度および成長量は、基板近くにある水晶振動子の周波数変化をモニターしながら制御する。基板は X, Y, Z 方向の移動、面内回転およびチルト運動の可能なマニピュレーターに保持する。タンタル製のヒーターにより、基板を背面から加熱し、約 500°C まで基板温度を上げることが可能である。また液体窒素溜を装着することにより、-150°C 程度に冷却可能である。20 kV に加速された電子線を表面すれすれに入射し、対向する位置にある蛍光スクリーン上に結ぶ RHEED 像を観察する。

光学測定室では、光ファイバーを用い、ビューポートを通して白色光を導入する。試料を透過した光をレンズを用いてファイバーに集光し分光器 (大塚電子、瞬間マルチ測光システム、MCPD-1100) に導く。試料ホルダーは液体窒素で -140°C に冷却できる。

試料としては金属フタロシアニン (MPc, $M=VO$, Pb, AlCl, Cu など, $Pc=C_{32}H_{16}N_8$) をはじめコロネン, TCNQ 誘導体など、機能性材料として期待されているものを選んだ。基板としてはアルカリハライド (001) 面 (4 回対称表面) や遷移金属ダイカルコゲナイド (0001) 面 (6 回対称表面) を用いた。どちらもさまざまな格子定数の物質が存在し、格子定数を系統的に変化させて、成長膜の構造変化を調べることが可能である。単結晶の入手が困難な物質については、適当な基板の上にその薄膜をヘテロエピタキシャル成長して使用した。また、Si (111) 面や GaAs (111) 面のダングリングボンドを、それぞれ水素原子およびセレン原子で終端した基板についても、MPc のエピタキシャル成長を試みた。以下では、種々の基板上での MPc 超薄膜のエピタキシャル成長について紹介する。

5. RHEED による金属フタロシアニン分子配列の決定

5.1 アルカリハライド基板上

MPc は、室温での蒸気圧が低く、耐熱性にも優れているため、古くから真空蒸着法による薄膜の作製が行わ

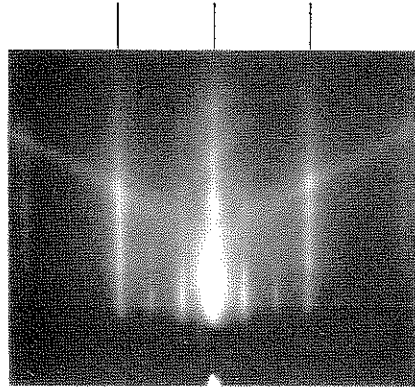


図 2 KBr(001) 劈開面上に成長した VOPc 超薄膜の RHEED 像。電子線の入射方向は基板の [100] 軸に平行。写真の上の線は基板のストリーク位置を示す

れてきた。また、MPc は電子線の照射にも比較的強い物質であり、電子線回折によるエピタキシー現象が調べられた最初の有機分子でもある⁴⁾。アルカリハライドの水溶性は TED や TEM 用基板として好都合であるため、有機エピタキシャル膜の基板として頻繁に使用されている。

これらの膜は、いずれも数十 nm の膜厚をもち、TED から導かれるこれらの膜の格子のいくつかは、下地基板の原子配列とは不整合になっている。Dann らは、成膜 1 層目は整合性があるが、膜厚が厚くなるにつれて分子間距離が変化しバルクのそれに近づくためであると考えている³⁹⁾。本研究では、特に膜厚 1 層以下から数層程度の領域での格子構造を RHEED を用いて調べ、成長要因と成膜過程に関する考察を行った。

図 2 に KBr(001) 劈開面上に成長した VOPc 超薄膜の RHEED 像を示す³⁰⁾。電子線の入射方向は基板の [100] 軸に平行である。基板のストリークをちょうど 3 等分する位置に VOPc 由来のストリークが現れている。

他の方向から観察した RHEED 像も考慮すると、VOPc 分子は KBr 上で図 3(a) の破線で示した正方格子 (3×3, A タイプと呼ぶ) を組んで並んでいることがわかった。基板とは整合性があり、分子間距離は 1.40 nm となる。これは VOPc 分子が分子面を基板に平行にして並ぶのに十分な間隔である。そこで、図では分子が平行配向しているように描いた。また、中心金属をハロゲンアニオンの上に置いた。RHEED からは、分子の組む単位格子がわかるのみで、基板上での分子の位置や配向に関する情報を得ることは困難である。図のような配列モデルは、後述する実験結果などを考慮して描いたものである。

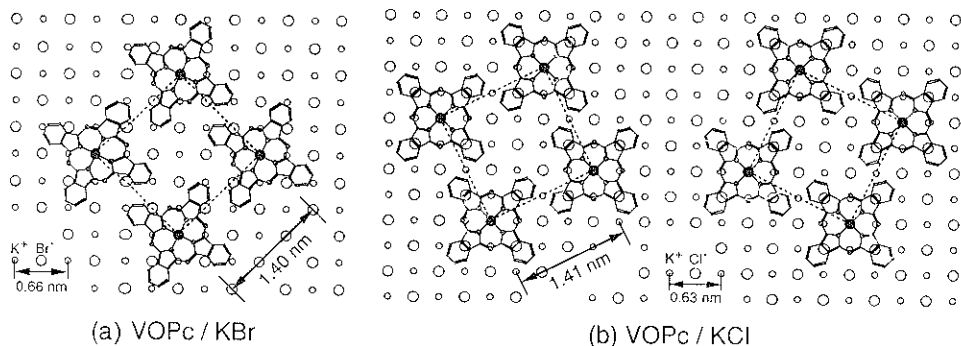


図 3 (a)KBr 上, (b)KCl 上での VOPc 分子の並び方のモデル
RHEED からは図の破線で示した単位格子が決められる

KCl 上では異なる像を与え, 図 3 (b) のような二つの等価な正方格子 ($\sqrt{10} \times \sqrt{10} - R \pm 18.4^\circ$, B タイプ) を組むことがわかった。分子間距離は 1.41 nm である。KBr 上, KCl 上の VOPc 膜は, 膜厚数十分子層まで同様の RHEED 像が観測される。ただし, 膜厚が数分子層の段階で, 分子間距離は (1.37 ± 0.02) nm になる。したがって, これらの膜を TEM や TED で観測した場合, 基板とは不整合になる。

NaCl 上でも B タイプとなり, このときの分子間距離は 1.26 nm である。しかし RHEED 像は弱く, 膜厚が数分子層の段階でハロー像となる。これは, NaCl 上での分子間距離が小さく, 分子間に反発力が働き, 秩序構造領域が大きくなれないためと思われる。

他の MPc および酸化バナジウムナフタロシアン (VONc) についての結果は表 1 にまとめた。表 1 には他のグループによる TEM・TED を用いた構造解析の結果も示した。バルクでは, それぞれ異なる構造をもつ MPc が, AH 上では図 4 に示した A, B, C ($\sqrt{13} \times \sqrt{13} - R \pm 33.7^\circ$) の 3 タイプの正方格子のどれかをとることは興味深い*。第 1 層目は基板と整合な格子を組んでおり, これは, 分子の位置を決める第一の要因が, 基板と分子の間に働く静電相互作用であることを示している。

図 3 では, 中心金属をハロゲンアニオンの上に置くモデルを考えた。X 線光電子分光および Hückel 法を用いた計算によると, MPc の中心金属は, 0.4~0.9 e 正に帯電しており, ブリッジ位置の窒素原子は 0.2 e ほど負

表 1 本研究および他のグループによるアルカリハライド上での金属フタロシアニンの並び方のまとめ

reference	RHEED study (ultrathin film)					TEM & TED study (thick film)							
	PbPc (33)	VOPc (30)	AlPcCl (35)	VONc	CuPc	(AlPcF) _n (39)	VOPc (42)	AlPcCl (42)	LuPc ₂ (40)	LnPc ₂ (47)	LnPc ₂ (48)	VONc (19)	ZnNc (20)
RbI 0.73				B 1.64									
KI 0.71			A 1.50	B 1.58				A****					
KBr 0.66	A(+B') 1.40	A 1.40	B 1.48	B* 1.48	α -type crystal	A' 1.27	A****	B****	B****				
KCl 0.63	B 1.41	B 1.41	B 1.41	C** 1.60	α -type B***	B' 1.27	B****	B****		B' 1.35	B**** 1.40	C' 1.58	
NaCl 0.56	B 1.26	B 1.26	C 1.43		α -type crystal		B****	C****					4×4 1.58

空欄は未実験・未報告。Pc: phthalocyanine, Nc: naphthalocyanine。

枠内の A, B, C は格子タイプを表す。下段の数値は格子の一辺の長さ (分子間距離) を表す (単位は nm)。

プライム (') は格子が下地基板と不整合であることを表す。

*: 基板加熱時 C タイプの格子となる。**: 整合・不整合が決定できなかった。***: 基板冷却時 B タイプの格子を組むことを示す RHEED 像となる。****: 文献中に整合・不整合の別が明記されていない。

* 神戸大の柳らは, ZnNc 分子が NaCl 上で 4×4 の構造をもつことを報告しており²⁰⁾, さらに多様な格子型が存在する可能性がある。なお, Wood の記号は, 図 4 (a) の矢印で示した基本ベクトルを用いて表わしている。

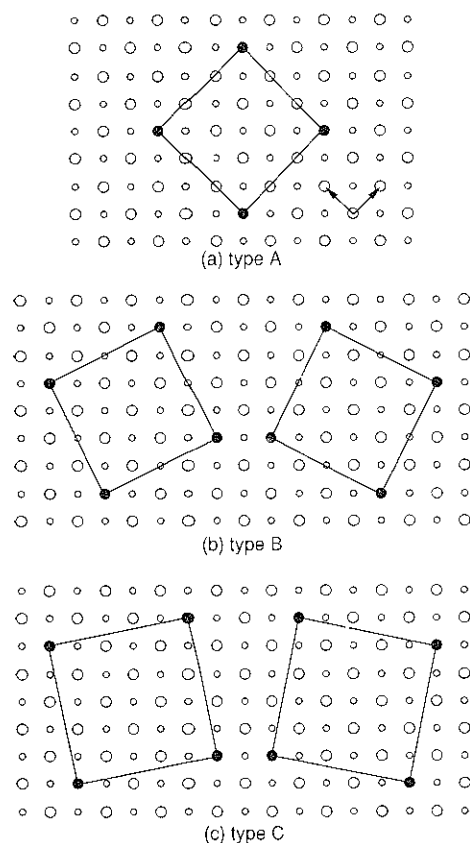


図 4 三つのタイプの正方格子

に帯電している⁴⁹⁾。中心原子に付加した酸素原子や塩素原子とアルカリカチオンの接触を考えることもできるが、(i) PbPc のように付加原子のない分子も同様の配列をすること、(ii) 中心金属—ハロゲンアニオン接触モデルでは、ブリッジ位置の窒素原子がアルカリ金属カチオンに近づくことができること、の2点を考慮した。

(ii) は、芦田によって提案された配置であり⁸⁾、MPc 分子にとって、静電的に最も安定であると思われる。それぞれの分子にこのような配置を取らせると、Bタイプの格子が分子配列に好都合であることがわかる。すなわち、ひとつの分子の凸部であるベンゼン環が隣の分子の凹部に入り込み、立体障害を避けることができる。

一般に、有機分子が結晶を造るときには、ひとつの分子の凸部が、隣接分子の凹部に入り込んで詰まっていくことが知られている。この様子を、木工の「蟻つぎ(dove-tail)」に見立てて dove-tail 原理と呼んでいる⁵⁰⁾。Somorjai らは、金属上の有機単分子膜の LEED 像から、この原理は金属基板の薄膜についてもあてはまるとしている²⁹⁾。LEED 像から求められる格子の大きさから推定して、ほとんどの有機分子は、分子面を金属表面

に平行になるように配置し、凸部と凹部をうまくかみあわせて配列すると考えている。

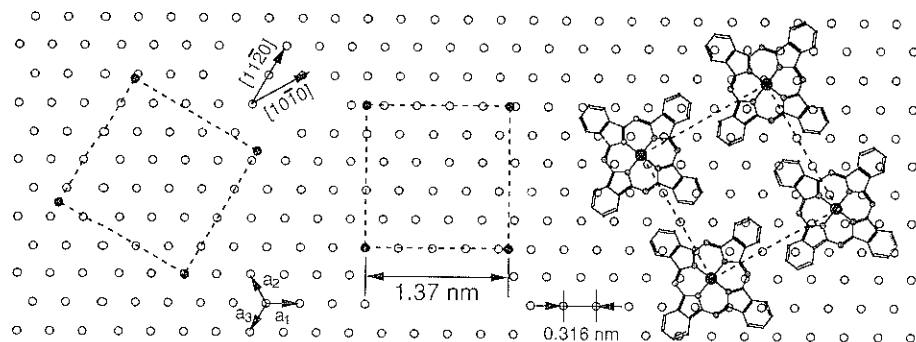
MPc の場合、中心金属とブリッジ位置の窒素を結ぶ分子軸と格子軸のなす角が約 25° のときに、dove-tail 原理を満たし、分子間ポテンシャルを小さくすることができると考えられる。Bタイプの格子では、この配列を保ったまま、窒素原子がアルカリ金属カチオン上に位置することができ、静電ポテンシャルも小さくなることがわかる。MPc 分子はBタイプの格子において、分子間距離を10%ほど変化させている。表1より、MPc 分子は許される分子間距離を取れる限り、Bタイプの格子をとりやすいことがわかる。AHの格子定数が大きくなり、Bタイプの格子では分子間距離が大きくなりすぎると、分子はAタイプの格子を組むことにより、適切な分子間距離を維持しようとする。Aタイプの格子では、ベンゼン環同士の立体障害を避けるため、分子が面内回転する必要が生じ、窒素原子はアルカリ金属カチオン上にはない。以上より、AH上でのMPc分子の配列を決める要因は、中心金属—ハロゲンアニオンの静電相互作用、分子間相互作用、窒素原子—アルカリカチオンの静電相互作用の順であると考えられる。

5.2 遷移金属ダイカルコゲナイド基板上

MoS₂をはじめとする遷移金属ダイカルコゲナイドは、層状構造をもち、層間は弱いファンデルワールス力で結合している。その劈開面にはダングリングボンドが存在せず、化学的に不活性である。こうしたファンデルワールス表面を有機薄膜の基板として用いた例としては、容易に入手しやすい MoS₂ 天然鉱物^{38,43,45)} や雲母^{4~7,28)}、グラファイト^{10,43,46)} などがあるが、基板の格子定数を系統的に変化させて、ファンデルワールス表面での有機薄膜成長の特徴を調べた例はない。

われわれの研究室では、MoS₂ 上あるいはダングリングボンドを終端した GaAs や Si 上に、種々の層状物質をヘテロエピタキシャル成長させる方法として、ファンデルワールスエピタキシー法を確立した⁵¹⁾。この手法では、格子整合条件の満たされない物質間でのヘテロ成長が可能となり、有機固体のように格子定数が無機物より大きく、分子間が弱いファンデルワールス力によって凝集する系にも適用できると考えられる。格子定数の異なる MoS₂ や NbSe₂、GaSe 上に MPc 薄膜を作製し、エピタキシャル成長の要因を検討した。なお、NbSe₂、GaSe は GaAs (111) 面上にヘテロ成長したものをを用いた^{52,53)}。

図5は MoS₂ 上での VOPc 分子の並び方である。分子は基板の主軸である $[11\bar{2}0]$ 軸と辺を平行にする正方格子を組んで配列していることがわかった。対称性から

図5 MoS₂ 劈開面上での VOPc 分子の並び方

等価な格子は三つ存在する。基板との整合性はなく、ストリーク間隔から算出される分子間距離は (1.37 ± 0.2) nm である。この大きさは、図のように分子が分子面を基板に平行にして位置するのにちょうど大きさである。この格子型を「軸平行型」と呼ぶ。

NbSe₂ 上でも、 $[11\bar{2}0]$ 軸と辺を平行にする「軸平行型」の正方格子を組む。やはり基板との整合性はなく、分子間距離は (1.37 ± 0.2) nm と計算された。

GaSe 上では、図 6 のようにほぼ正方形に近い菱形の格子を組んでいることがわかった。基板とは整合性があり、分子間距離は、格子定数 (0.376 nm) の $\sqrt{13}$ 倍の 1.355 nm となる。この格子を「整合型」と呼ぶ。等価な格子は三つ存在する。RHEED 像は「整合型」をとる薄膜のほうが鮮明である。

表 1 およびこれらの結果から、VOPc 分子は分子間距離約 1.4 nm の正方格子を組みやすいことがわかる。GaSe 上ではこの安定な格子をわずかに歪めるだけで、下地と整合することができるために、図 6 のような分子配列でのエピタキシャル成長が進んだと考えられる。6 回対称基板の上で表面原子を結んでできる四角形の中では、図 6 のような菱形が最も正方形に近いものである。

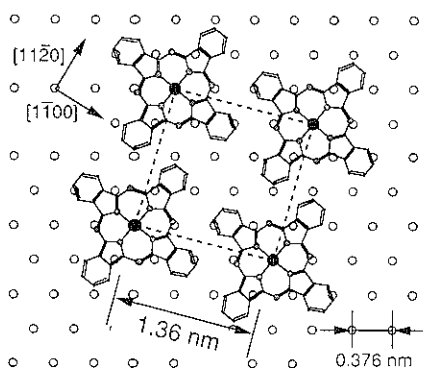


図 6 GaSe エピタキシャル膜上での VOPc 分子の並び方

MoS₂ や NbSe₂ 上でこの「整合型」菱形格子を組むと、分子間距離はそれぞれ 1.14 nm および 1.24 nm とかなり小さく、分子間の反発が大きくなり、整合することによるエネルギーの利得を上回ると考えられる。「整合型」格子を組めない場合、分子は基板の主軸に沿って並ぶ「軸平行型」となる。これはおそらく、基板のステップの影響が現れていると思われる。

5.3 H-Si(111) および Se-GaAs(111) 面上

Si や GaAs などの共有結合性 3 次元結晶は、その清浄表面にダングリングボンドが存在するため、化学的に活性で、多くの有機物は解離吸着または化学吸着をおこし、規則正しく配列することは難しい。最近、Si(111) 表面のダングリングボンドを水素原子で終端することにより、汚染や酸化に対して、不活性な表面が得られることがわかり、半導体プロセスの分野で注目を集めている⁵⁴⁻⁵⁶⁾。また、GaAs(111) 面のダングリングボンドは Se 原子で終端することが有効であることが見出されている。これらの表面に、MPc 分子をエピタキシャル成長した。

VOPc 分子は H-Si(111) 面上で GaSe 上と同じ「整合型」となる³⁴⁾。分子間距離は 1.38 nm である。AlPc Cl 分子も同じ並び方であった。ただし RHEED 像は弱い。一方、Se-GaAs(111) 面上では、VOPc 分子は分子間距離 1.37 nm の「軸平行型」となる。Se-GaAs(111) 面上で「整合型」の格子を組む場合の分子間距離は 1.44 nm となり、VOPc にとって大きすぎるためと考えられる。

以上の実験結果より、分子と基板との間の格子整合条件が分子配列を決める重要な要因であることがわかる。すなわち分子にとって安定な格子と下地基板の原子配列の間に格子整合がある場合は、格子をわずかであれば歪ませてでも「整合型」の格子を組む。格子整合が見出せない場合は、分子は適当な分子間距離をとって正方格子を組む。ただし、その際分子の配列は基板の主軸に沿うことが多い。

6. その他の手法での薄膜の評価

RHEED では分子の組む格子構造を決めることはできるが、分子の配向に関する情報を得ることは困難である。そこで STM や ARUPS によって分子配向やパッキングの仕方を調べた。

6.1 STM

図7は、MoS₂上に成長したCuPc薄膜のSTM像である。RHEEDではCuPc分子は図5と同じ「軸平行型」の正方格子を組んでいることを確かめている。STM像

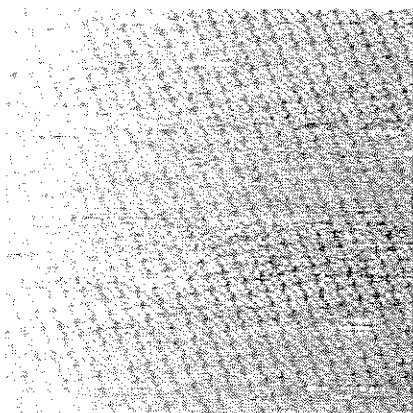


図7 MoS₂劈開面上に成長したCuPc超薄膜のSTM像 (30 nm×30 nm)

ではCuPcの組む格子は正方形からやや歪んでいるが、この違いについてはさらに検討が必要である。ここで重要なのは、分子が歯車が噛み合うように配列していることである。これは、分子がdove-tail原理を満たすようにパッキングしていることを実像として観察したものである。

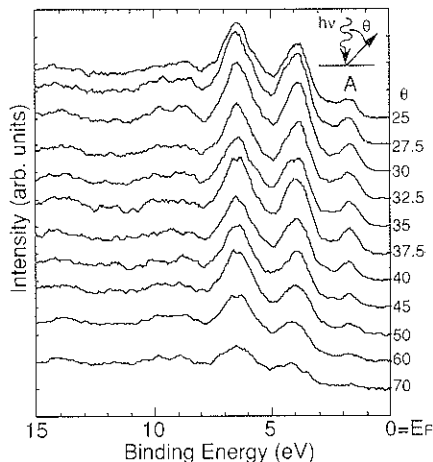


図8 水素終端Si(111)面上に成長したVOPc薄膜(膜厚約20分子層)の角度分解HeII光電子スペクトル
AはVOPcのHOMOバンド

表2 実験を行った有機分子の成長様式

	Alkali halide	Transition metal dichalcogenide	Hydrogen-terminated silicon
CuPc	島状成長	エピタキシャル成長	アモルファス
PbPc	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長
VOPc	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長
AlPcCl	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長
VONc	エピタキシャル成長	未実験	未実験
DANS	アモルファス	アモルファス	未実験
MNA	アモルファス	エピタキシャル成長	未実験
Al-q ₃	アモルファス	アモルファス	未実験
coronene	アモルファス	エピタキシャル成長	アモルファス
perylene	アモルファス	エピタキシャル成長	未実験
bromanil	アモルファス	アモルファス	未実験
TM-TTF	アモルファス	エピタキシャル成長	未実験
BEDT-TTF	アモルファス	アモルファス	未実験
TNAP	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長	未実験
TF-TCNQ	アモルファス	アモルファス	未実験
C ₆₀ , C ₇₀	未実験	エピタキシャル成長	エピタキシャル成長

alkali halide: NaCl, KCl, KBr etc.
transition metal dichalcogenide: MoS₂, MoSe₂, NbSe₂ etc.
Pc: phthalocyanine
Nc: naphthalocyanine
DANS: 4-dimethyl-amino-4-stilbene

Al-q₃: hydroxy-quinoline-aluminum
MNA: 4-methyl-2-nitro-aniline
TM-TTF: tetramethyl-tetrathiafulvalene
BEDT-TTF: bis(ethylenedithia)-tetrathiafulvalene
TNAP: tetracyano-naphthoquinodimethane
TF-TCNQ: tetracyano-tetracyanoquinodimethane

6.2 ARUPS

図8は、H-Si(111) 面上にエピタキシャル成長したVOFc 薄膜(膜厚約 20 分子層) に対して、HeII 光源($h\nu = 40.8\text{eV}$) を用いて測定した ARUPS スペクトルである³⁷⁾。図中Aで示したVOFcの最高被占有軌道(HOMO)からの光電子放出強度が強い角度依存性を持ち、作製した薄膜の配向が揃っていることを示している。

分子研の長谷川らは、Grobman によって提出されたIAC (Independent Atomic Center) 近似法⁵⁷⁾を用いることにより、有機薄膜の ARUPS スペクトルから分子の配向をかなり定量的に決定できることを報告している⁵⁸⁾。われわれもこの方法にならい、図8のHOMOバンドの角度依存性を解析したところ、VOFc分子が分子面を基板に平行にして配列しているという結論を得た³⁷⁾。これはRHEEDによる予測を裏付けものである。またSi(111) 面だけでなく、ほぼ同じ分子間距離をもって配列する、AH 上やTX₂ 上でも、平行配向していることが推定される。

7. その他の有機分子に関する結果とまとめ

表2にこれまで実験を行った有機薄膜の成長様式をまとめた。アルカリハライド上では、不対電子を有する窒素原子を含む有機物がエピタキシャル成長しやすいことがわかる。また、実験を試みた有機物の多くが遷移金属ダイカルコゲナイド上では秩序構造をもって配列した。このうち、コロネンとC₆₀^{31,36)}、C₇₀³⁶⁾については、系統的に基板の格子定数の影響を調べた。その結果、有機物のエピタキシャル成長の要因としてつぎの一般的特徴があることがわかった。

(1) 平面型分子は分子面を基板に平行にして配向する。

(2) 有機分子はできるだけ隙間を少なくするようにパッキングして配列する(2次元dove-tail 原理)。

(3) その際、分子の組む格子と基板の原子配列との間に、整合関係がある場合、多少格子を歪めてでも「整合型」格子となり、エピタキシャル成長が促進される。この場合、膜厚数十分子層まで鮮明なRHEED像が観察されることが多い。ただし分子間距離は分子にとって安定な値に収束するため、基板との整合性はなくなる。これは、TEMやTEDによる厚い膜に関する結果と一致している。

(4) ファンデルワールス表面では整合性が満たされない場合でもエピタキシャル成長が起こる。その場合、分子の組む格子の軸は、基板の主軸と一致する「軸平行型」となることが多い。これはおそらく、分子が基板表面に存在するステップに沿って配列するためと考えられ

る。

これらの特徴は、数限りない有機物と無機基板物質の組合せから、エピタキシャル成長に最も適した組合せを選択する際の指針になると考えられる。

文 献

- 1) F.L. Carter: "Molecular Electronic Devices" (Marcel Dekker, New York, 1982).
- 2) L. Royer: Bull. Soc. Franc. Mineral **51**, 7 (1928).
- 3) D.W. Pashley: Advances in Physics **5**, 87 (1956).
- 4) E. Suito, N. Uyeda and M. Ashida: Nature **194**, 273 (1962).
- 5) N. Uyeda, M. Ashida and E. Suito: J. Appl. Phys. **36**, 1453 (1965).
- 6) M. Ashida, N. Uyeda and E. Suito: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2616 (1966).
- 7) M. Ashida: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2625 (1966).
- 8) M. Ashida: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2632 (1966).
- 9) N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Suito, Y. Harada and M. Watanabe: J. Appl. Phys. **43**, 5181 (1972).
- 10) H. Saijo, T. Kobayashi and N. Uyeda: J. Cryst. Growth **40**, 118 (1977).
- 11) N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka and Y. Fujiyoshi: Nature **285**, 95 (1980).
- 12) Y. Ueda and M. Ashida: J. Electron Microsc. **29**, 38 (1980).
- 13) T. Kobayashi, Y. Fujiyoshi, F. Iwatsu and N. Uyeda: Acta Crystallogr. A **37**, 692 (1981).
- 14) T. Kobayashi, Y. Fujiyoshi and N. Uyeda: Acta Crystallogr. A **38**, 356 (1982).
- 15) T. Kobayashi, K. Yase and N. Uyeda: Acta Crystallogr. B **40**, 263 (1984).
- 16) T. Kobayashi, K. Yase and N. Uyeda: J. Cryst. Growth **66**, 553 (1984).
- 17) T. Kobayashi and N. Uyeda: J. Cryst. Growth **84**, 589 (1987).
- 18) H. Yanagi, S. Maeda, S. Hayashi and M. Ashida: J. Cryst. Growth **92**, 498 (1988).
- 19) H. Yanagi, M. Ashida, J. Elbe and D. Wöhrle: J. Phys. Chem. **94**, 7056 (1990).
- 20) H. Yanagi, T. Kouzeki, M. Ashida, T. Noguchi, A. Manivannan, K. Hashimoto and A. Fujishima: J. Appl. Phys. **71**, 5146 (1992).
- 21) S. Isoda, I. Kubo, A. Hoshino, N. Asaka, H. Kurata and T. Kobayashi: J. Cryst. Growth **115**, 388 (1991).
- 22) A. Hoshino, S. Isoda and T. Kobayashi: J. Cryst. Growth **115**, 826 (1991).
- 23) M. Möbus, N. Karl and T. Kobayashi: J. Cryst. Growth **116**, 495 (1992).
- 24) 岡田正和: 応用物理 **56**, 587 (1987).
- 25) T. Inoue, K. Yase, K. Inaoka and M. Okada:

- J. Cryst. Growth **83**, 306 (1987).
- 26) K. Yase, S. Ogiwara, M. Sano and M. Okada : J. Cryst. Growth **116**, 339 (1992).
- 27) K. Yase, M. Yamanaka, T. Sasaki, K. Inaoka and M. Okada : J. Cryst. Growth **118**, 348 (1992).
- 28) K. Yase, T. Sasaki, M. Yamanaka, T. Inoue, K. Inaoka, Y. Saito, C. Kaito, K. Sato and M. Okada : J. Cryst. Growth **121**, 449 (1992).
- 29) L. E. Firment and G. A. Somorjai : Israel J. Chem **18**, 285 (1979), and references therein.
- 30) H. Tada, K. Saiki and A. Koma : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 306 (1991).
- 31) M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki and A. Koma : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 1892 (1991).
- 32) 多田博一, 小間 篤 : 化学と工業 **44**, 2109 (1991).
- 33) H. Tada, K. Saiki and A. Koma : Surf. Sci. **268**, 387 (1992).
- 34) H. Tada, T. Kawaguchi and A. Koma : Appl. Phys. Lett. **61**, 2021 (1992).
- 35) T. Morioka, H. Tada and A. Koma : J. Appl. Phys. **73**, 2207 (1993).
- 36) M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki, A. Koma, H. Funasaka and Y. Kishimoto : Chem. Phys. Lett. **208**, 425 (1993).
- 37) H. Tada, T. Kawaguchi and A. Koma : Appl. Surf. Sci. in press.
- 38) M. Hara, H. Sasabe, A. Yamada and A. F. Garito : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 306 (1989).
- 39) A. J. Dann, H. Hoshi and Y. Maruyama : J. Appl. Phys. **67**, 1371 (1990).
- 40) H. Hoshi, A. J. Dann and Y. Maruyama : J. Appl. Phys. **67**, 6871 (1990).
- 41) H. Hoshi, Y. Maruyama, H. Masuda and T. Inabe : J. Appl. Phys. **68**, 1396 (1990).
- 42) H. Hoshi and Y. Maruyama : J. Appl. Phys. **69**, 3046 (1991).
- 43) U. Zimmermann and N. Karl : Surf. Sci. **268**, 296 (1992).
- 44) C. Ludwig, B. Gompf, W. Glats, J. Petersen, W. Eisenmenger, M. Möbus, U. Zimmermann and N. Karl : Z. Phys. B **86**, 397 (1992).
- 45) G. E. Collins, K. W. Nebesny, C. D. England, L. -K. Chan, P. A. Lee, B. A. Parkinson and N. R. Armstrong : J. Vac. Sci. Tech. A **10**, 2902 (1992).
- 46) E. I. Haskal, F. F. So, P. E. Burrows and S. R. Forrest : Appl. Phys. Lett. **60**, 3223 (1992).
- 47) W. P. Chang, K. H. Kuo, Y. F. Hou and J. Z. Ni : J. Solid State Chem. **75**, 373 (1988).
- 48) S. A. Song and D. J. Barber : J. Cryst. Growth **84**, 985 (1989).
- 49) M. V. Zeller and R. G. Hayes : J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3855 (1973).
- 50) A. I. Kitaigorodsky : Molecular Crystals and Molecules (Academic Press, New York, 1973).
- 51) A. Koma : Thin Solid Films **216**, 72 (1992), and references therein.
- 52) K. Ueno, T. Shimada, K. Saiki and A. Koma : Appl. Phys. Lett. **56**, 327 (1990).
- 53) K. Ueno, H. Abe, K. Saiki and A. Koma : J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 68 (1990).
- 54) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari : Appl. Phys. Lett. **56**, 656 (1990).
- 55) P. Dumas, Y. J. Chabal and P. Jakob : Surf. Sci. **269/270**, 867 (1992).
- 56) S. Watanabe, N. Nakayama and T. Ito : Appl. Phys. Lett. **59**, 1458 (1991).
- 57) W. D. Grobman : Phys. Rev. B **17**, 4573 (1978).
- 58) S. Hasegawa, S. Tanaka, Y. Yamashita, H. Inokuchi, H. Fujimoto, K. Kamiya, K. Seki and N. Ueno : Phys. Rev. B **48**, 2596 (1993).